



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

REC'D 24 NOV 2003

WIPO PCT

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

PCT/EP03/12282

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

02405967.7

**Best Available Copy**

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Anmeldung Nr:  
Application no.: 02405967.7  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 11.11.02  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Phthalimidyl-Azofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09B/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filling/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Phthalimidyl-Azofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

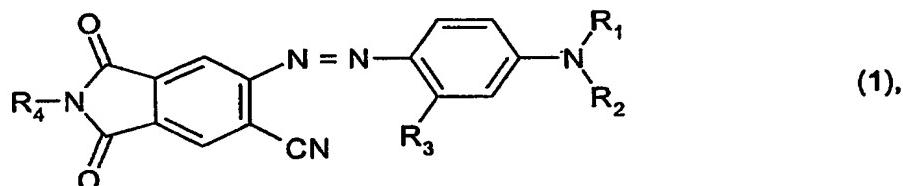
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Dispersionsfarbstoffe mit einer N-Alkyl-phthalimid-Diazokomponente und einer Anilin-Kupplungskomponente, Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffe und ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien.

Dispersionsazofarbstoffe mit einer N-Alkyl-phthalimid-Diazokomponente und einer Anilin-Kupplungskomponente sind seit langem bekannt und werden zum Färben von hydrophoben Fasermaterialien verwendet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die mit den zur Zeit bekannten Farbstoffen erhaltenen Färbungen oder Drucke nicht in allen Fällen den heutigen Anforderungen, insbesondere im Bezug auf die Wasch- und Schweißechtheiten, genügen. Es besteht daher ein Bedarf nach neuen Farbstoffen, welche insbesondere gute Waschechtheitseigenschaften zeigen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Farbstoffe die oben angegebenen Kriterien weitgehend erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Dispersionsfarbstoffe, die sehr wasch- und schweißechte Färbungen ergeben, und zudem sowohl im Auszieh- und Thermosolverfahren als auch im Textildruck ein gutes Aufbauvermögen besitzen. Die Farbstoffe sind auch für den Ätzdruck geeignet.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe entsprechen der Formel



worin R<sub>1</sub> 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl oder 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl bedeutet, R<sub>2</sub> für unsubstituiertes oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-COO-Gruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-OCO-Gruppen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht,

$R_3$  Methyl, Hydroxy, Halogen,  $-\text{NH-SO}_2\text{R}_5$  oder  $-\text{NH-CO-R}_6$  darstellt, worin  $R_5$  Methyl oder Ethyl und  $R_6$  Methyl, Ethyl, Methoxymethyl oder 2-Methoxyethyl bedeutet, und  $R_4$  Ethyl oder n-Propyl ist.

$C_1\text{-}C_6$ -Alkyl als  $R_2$  kann beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, neo-Pentyl oder n-Hexyl sein.

Halogen als  $R_3$  ist Fluor, Brom oder vorzugsweise Chlor.

Bevorzugt haben  $R_1$  und  $R_2$  die gleiche Bedeutung

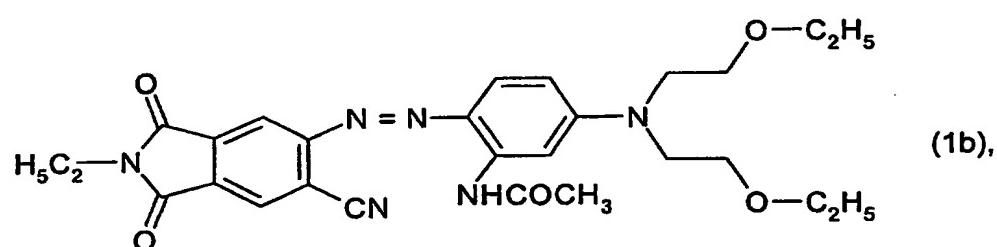
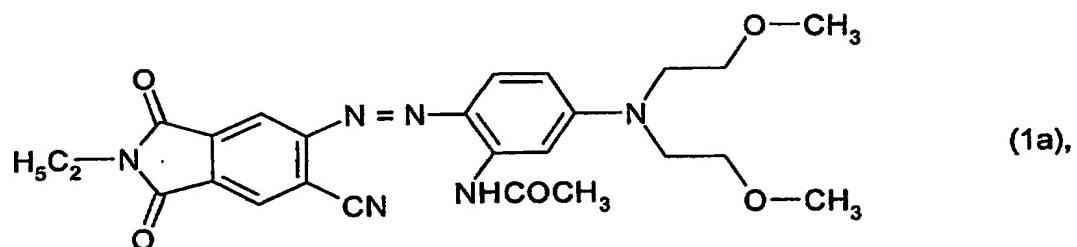
$R_1$  ist vorzugsweise 2-Methoxyethyl.

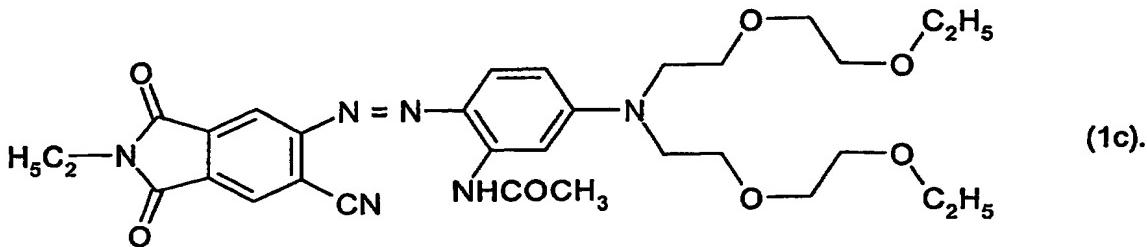
$R_3$  steht bevorzugt für  $-\text{NH-CO-R}_6$ .

$R_6$  ist vorzugsweise Methyl.

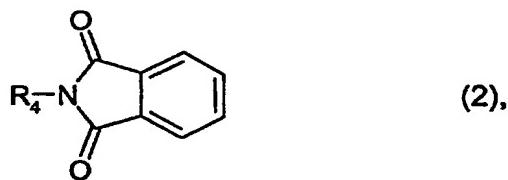
$R_4$  ist vorzugsweise Ethyl.

Besonders bevorzugt sind Farbstoffe der Formeln (1a), (1b) und (1c)



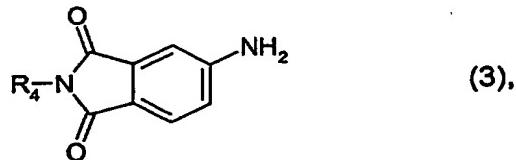


Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt das Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1) dar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Phthalimid der Formel

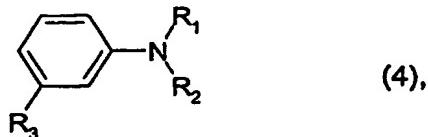


worin  $\text{R}_4$  die oben angegebene Bedeutung hat,

in saurem Bereich nitriert, wie z.B. auf der Seite 459 in Organic Synthesis, Collective Volume 2, (a Revised Edition of Annual Volumes X-XIX), J.Wiley & Sons, beschrieben, die resultierende Nitroverbindung anschliessend z.B. gemäß einer in Journal of Organic Chemistry 32 (1967) auf Seite 1923, Absatz 3 angegebenen Methode alkyliert und z.B. nach einer in Bull. Soc. Chim. de France 1957 auf der Seite 569 beschriebenen reduktiven Behandlung in ein Zwischenprodukt der Formel



Überführt, das Zwischenprodukt der Formel (3) nach allgemein bekannten Methoden in saurem Milieu einfach halogeniert, anschliessend diazotiert und auf eine Verbindung der Formel (4) koppelt



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die oben angegebene Bedeutungen haben, und dann den Halogensubstituenten gegen Cyano austauscht.

Die Halogenierung wird z.B. so ausgeführt, dass man die Verbindung der Formel (3) zuerst in Essigsäure mit Natriumacetat, und anschliessend in gleichem Milieu mit Brom zu der entsprechenden Monobromverbindung umsetzt.

Die Diazotierung erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise, z.B. mit Natriumnitrit in saurem, z.B. salzsaurem oder schwefelsaurem, wässrigem Medium. Die Diazotierung kann aber auch mit anderen Diazotierungsmitteln, z.B. mit Nitrosylschwefelsäure ausgeführt werden. Bei der Diazotierung kann eine zusätzliche Säure im Reaktionsmedium anwesend sein, z.B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Propionsäure und Essigsäure. Zweckmässig wird die Diazotierung bei Temperaturen von -10 bis 30°C, z.B. von -10°C bis Raumtemperatur, durchgeführt.

Die Kupplung der diazotierten Verbindung auf die Kupplungskomponente der Formel (4) erfolgt ebenfalls in bekannter Weise, beispielsweise in saurem, wässrigem oder wässrig-organischem Medium, vorteilhaft bei Temperaturen von -10 bis 30°C, insbesondere unter 10°C. Als Säuren verwendet man z.B. Salzsäure, Essigsäure, Propionsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Die Umsetzung zu den Endfarbstoffen erfolgt durch Cyanaustausch der Monohalogenverbindung nach an sich bekannten Methoden, z. B. unter Verwendung von CuCN oder Mischungen aus CuCN und Alkalicyanid in Lösungsmitteln, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan oder Pyridin.

Die Diazokomponenten und die Kupplungskomponenten der Formel (4) sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen Farbstoffmischungen, enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Azofarbstoffe der Formel (1), dar.

Bevorzugt sind Farbstoffmischungen, die zwei strukturell verschiedene Azofarbstoffe der Formel (1) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Azofarbstoffe der Formel (1) können beispielsweise durch einfaches Mischen der Einzelfarbstoffe hergestellt werden.

Die Menge der einzelnen Farbstoffe in den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen kann in einem breiten Bereich variieren von z.B. 95: 5 bis zu 5:95 Gewichtsteilen, insbesondere von 70:30 bis zu 30:70 Gewichtsteilen, vor allem von 55:45 bis zu 45:55 Gewichtsteilen der einzelnen Farbstoffe in einer zwei erfindungsgemäße Azofarbstoffe enthaltenden Farbstoffmischung.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen können zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien, verwendet werden. Textilmaterialien aus Mischgeweben, die derartige halbsynthetische bzw. synthetische hydrophobe Fasermaterialien enthalten, können ebenfalls mit Hilfe der erfindungsgemäßen Farbstoffe oder Farbstoffmischungen gefärbt oder bedruckt werden.

Als halbsynthetische Fasermaterialien kommen vor allem Cellulose 2<sup>1/2</sup>-Acetat und Cellulosetriacetat in Frage.

Synthetische hydrophobe Fasermaterialien bestehen vor allem aus linearen, aromatischen Polyestern, beispielsweise solchen aus Terephthalsäure und Glykolen, besonders Ethylen-glykol oder Kondensationsprodukten aus Terephthalsäure und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan; aus Polycarbonaten, z.B. solchen aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-4,4-dihydroxy-diphenylmethan und Phosgen, aus Fasern auf Polyvinylchlorid- sowie Polyamid-Basis.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen auf die Fasermaterialien erfolgt nach bekannten Färbeverfahren. Beispielsweise färbt man Polyesterfasermaterialien im Ausziehverfahren aus wässriger Dispersion in Gegenwart von üblichen anionischen oder nicht-ionischen Dispergiermitteln und gegebenenfalls üblichen Quellmitteln (Carrier) bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C. Cellulose-2<sup>1/2</sup>-acetat färbt man vor-

zugsweise zwischen 65 bis 85°C und Cellulosetriacetat bei Temperaturen zwischen 65 und 115°C.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen färben im Färbebad gleichzeitig anwesende Wolle und Baumwolle nicht oder nur wenig an (sehr gute Reserve), so dass sie auch gut zum Färben von Polyester/Wolle- und Polyester/Cellulosefaser-Mischgeweben verwendet werden können.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben nach dem Thermosol-Verfahren, im Ausziehverfahren und für Druckverfahren.

Die genannten Fasermaterialien können dabei in den verschiedenen Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Faden oder Vlies, als Gewebe oder Gewirke.

Es ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Farbstoffe oder Farbstoffmischungen vor ihrer Verwendung in ein Farbstoffpräparat zu überführen. Hierzu wird der Farbstoff vermahlen, so dass seine Teilchengröße im Mittel zwischen 0,1 und 10 Mikron beträgt. Das Vermahlen kann in Gegenwart von Dispergiermitteln erfolgen. Beispielsweise wird der getrocknete Farbstoff mit einem Dispergiermittel gemahlen oder in Pastenform mit einem Dispergiermittel geknetet und hierauf im Vakuum oder durch Zerstäuben getrocknet. Mit den so erhaltenen Präparaten kann man nach Zugabe von Wasser Druckpasten und Färbebäder herstellen.

Beim Bedrucken wird man die üblichen Verdickungsmittel verwenden, z.B. modifizierte oder nichtmodifizierte natürliche Produkte, beispielsweise Alginate, British-Gummi, Gummi arabicum, Kristallgummi, Johanniskernmehl, Tragant, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke oder synthetische Produkte, beispielsweise Polyacrylamide, Polyacrylsäure oder deren Copolymeren oder Polyvinylalkohole.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen verleihen den genannten Materialien, vor allem den Polyestermaterialien, egale Farbtöne von sehr guten Gebrauchseigenschaften, wie vor allem guter Lichthechtheit, Thermofixier-, Plissier-, Chlor- und Nassechtheit wie Wasser-, Schweiss- und Waschechtheit; die Ausfärbungen sind ferner gekennzeichnet

durch sehr gute Reibechtheit. Besonders hervorzuheben sind die guten Schweiß- und insbesondere Waschechtheiten der erhaltenen Färbungen.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen können auch gut verwendet werden zur Herstellung von Mischnuancen zusammen mit anderen Farbstoffen.

Ausserdem eignen sich die erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen auch gut zum Färben von hydrophoben Fasermaterialien aus überkritischem CO<sub>2</sub>.

Die vorstehend genannte Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe und Farbstoffmischungen stellt ebenso einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar wie ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, insbesondere Textilmaterialien, welches darin besteht, einen erfindungsgemäßen Farbstoff auf die genannten Materialien aufzubringen oder ihn in diese einzuarbeiten. Die genannten hydrophoben Fasermaterialien sind vorzugsweise textile Polyestermaterialien. Weitere Substrate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren behandelt werden können, sowie bevorzugte Verfahrensbedingungen sind vorstehend bei der näheren Erläuterung der Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe zu finden.

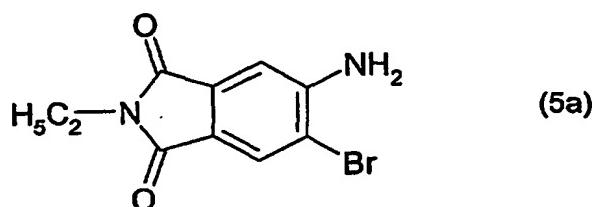
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die durch das genannte Verfahren gefärbten bzw. bedruckten hydrophoben Fasermaterialien, vorzugsweise Polyester-Textilmaterialien. Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich ausserdem für moderne Aufzeichnungsverfahren, wie z.B. Thermotransfer-Printing.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung. Darin sind, sofern nicht anders angegeben, die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

I. Herstellungsbeispiele

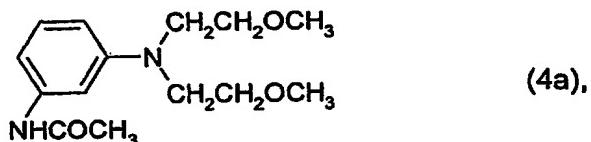
Beispiel I.1:

A. In einer Laborreaktionsapparatur werden 5,5 ml 96%-Schwefelsäure vorgelegt. Unter Röhren und Kühlung mit einem Eisbad werden 1,3 ml Eiswasser zugetropft. Anschliessend werden bei einer Innentemperatur von 25 °C 2,7 g der Verbindung der Formel:



eingetragen. Die so erhaltene Suspension wird 10 Minuten verrührt. Anschliessend werden innerhalb von 10 Minuten unter Kühlung bei 18-20 °C 1,85 ml 40%-Nitrosylschwefelsäure zugetropft und 2 Stunden bei dieser Temperatur verrührt.

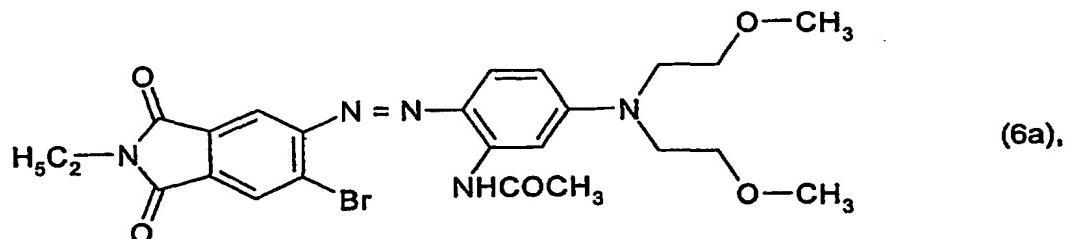
In einer 250ml- Laborreaktionsapparatur werden 1 ml 32%-Salzsäure in 60 ml Eiswasser vorgelegt. Unter Röhren wird eine Lösung von 6,5 g einer 48%igen wässrigen Lösung der Verbindung der Formel (4a)



verdünnt mit 25 ml Essigsäure zugegeben.

Innerhalb von 10 Minuten wird nun die Lösung des Diazoniumsalzes hinzugefügt, gleichzeitig werden ca. 50 g Eis eingetragen, so dass die Innentemperatur 0-5 °C beträgt. Die so erhaltene rote Suspension wird 1 Stunde bei 0-5 °C gerührt, abgenutscht, mit deionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet.

Es werden 4,8 g (88 % d. Th.) der Verbindung der Formel



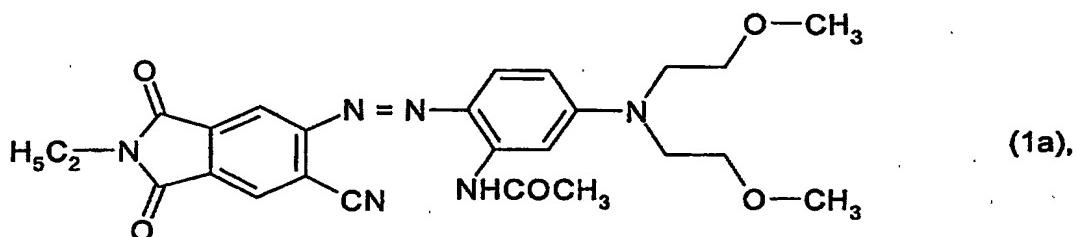
erhalten.

Schmelzpunkt: 175-178 °C

Aspekt: gelbbraun-rot

B. In einer 100 ml-Laborreaktionsapparatur werden 2,23 g der Verbindung der Formel (6a) und 10 ml Dimethylsulfoxid vorgelegt und bei Raumtemperatur (RT) 10 Minuten verrührt. Danach werden 0,17 g Natriumcyanid und 0,30 g Kupfer-(I)-cyanid eingetragen, und die Mischung wird 10 Minuten bei RT gerührt. Anschliessend wird die Temperatur auf 70-75°C erhöht. Bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung 2 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C und Zutropfen von 5 ml Wasser wird die Suspension abgenutscht, mit warmem Wasser (50°C) gewaschen und getrocknet.

Man erhält 1,8 g (73% d. Th.) des Azofarbstoffes der Formel



Schmelzpunkt: 200-203 °C

Aspekt: violett

Analog zu Beispiel I.1 können die folgenden Farbstoffe hergestellt werden, welche ebenfalls zum Färben von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien geeignet sind (Tabelle 1):

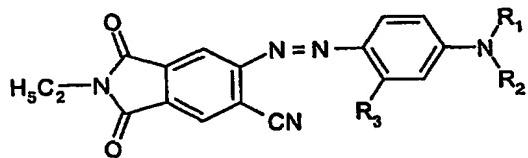


Tabelle 1:

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>3</sub>	"
"	-CH(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-CO-CH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	Benzyl	"
"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-NH-CO-CH <sub>3</sub>
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>3</sub>	"
"	-CH(CH <sub>3</sub> )-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-CO-CH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	Benzyl	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-NH-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
"	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	"
"	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	"

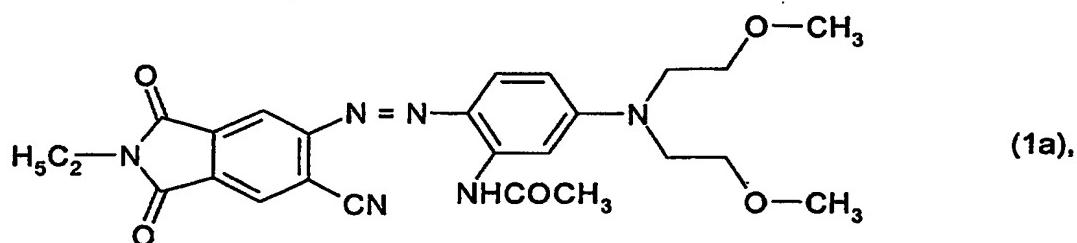
$R_1$	$R_2$	$R_3$
"	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-CO-CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-CO-C}_2\text{H}_5$	"
"	Benzyl	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{NH-SO}_2\text{-CH}_3$
"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-CO-CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-CO-C}_2\text{H}_5$	"
"	Benzyl	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{NH-SO}_2\text{-CH}_3$
"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-CO-CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-CO-C}_2\text{H}_5$	"
"	Benzyl	"

$R_1$	$R_2$	$R_3$
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$
"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	"
"	Benzyl	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$-\text{OH}$
"	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	"
"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	"
"	Benzyl	"

## II. Applikationsbeispiele

### Beispiel II.1:

1 Gewichtsteil des Farbstoffes der Formel



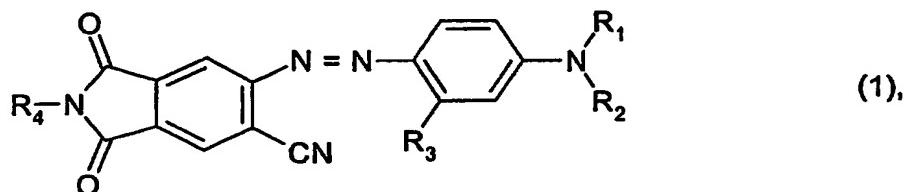
wird zusammen mit 17 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Dispergators vom Typ Dinaphthylmethandisulfonat in einer Sandmühle gemahlen und in eine 5%-ige wässrige Dispersion überführt.

Mit dieser Formulierung wird im Hochtemperatur-Ausziehverfahren bei 130°C eine 1%-ige Färbung (bezogen auf Farbstoff und Substrat) auf Polyestergewebe erstellt und reduktiv gereinigt. Die so erzielte violette Färbung weist sehr gute Gebrauchsechtheiten, insbesondere eine ausgezeichnete Waschechtheit auf.

Diesselben guten Echtheiten lassen sich erzielen, wenn Polyestergewebe im Thermosolverfahren gefärbt wird (10g/l Farbstoff, Flottenaufnahme 50%, Fixiertemperatur 210°C).

Patentansprüche:

1. Farbstoff der Formel



worin  $R_1$  2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl oder 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl bedeutet,  
 $R_2$  für unsubstituiertes oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Halogenatomen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-COO-Gruppen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-OCO-Gruppen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht,  
 $R_3$  Methyl, Hydroxy, Halogen, -NH-SO<sub>2</sub>-R<sub>5</sub> oder -NH-CO-R<sub>5</sub> darstellt, worin R<sub>5</sub> Methyl oder Ethyl und R<sub>6</sub> Methyl, Ethyl, Methoxymethyl oder 2-Methoxyethyl bedeutet, und  
R<sub>4</sub> Ethyl oder n-Propyl ist.

2. Farbstoff nach Anspruch 1, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich sind.

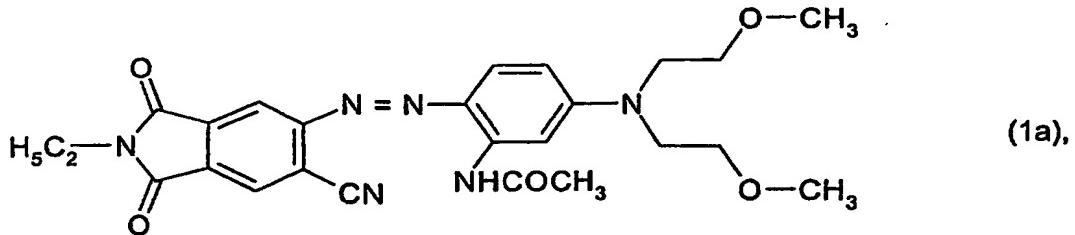
3. Farbstoff nach Anspruch 1 oder 2, worin R<sub>1</sub> 2-Methoxyethyl bedeutet.

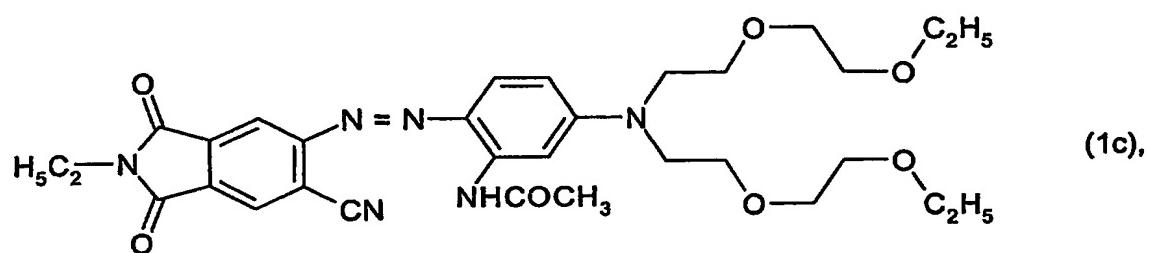
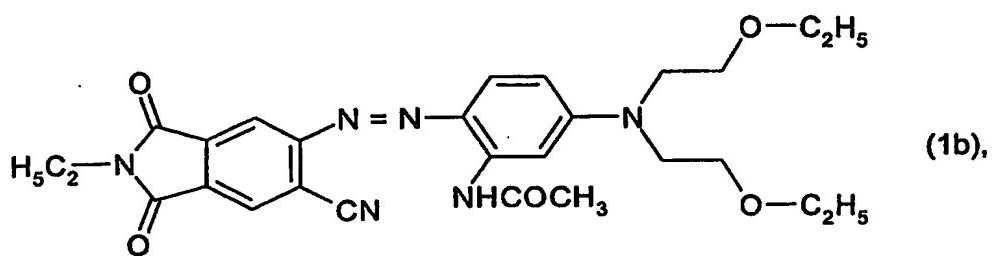
4. Farbstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R<sub>3</sub>-NH-CO-R<sub>6</sub> darstellt.

5. Farbstoff nach Anspruch 4, worin R<sub>6</sub> Methyl ist.

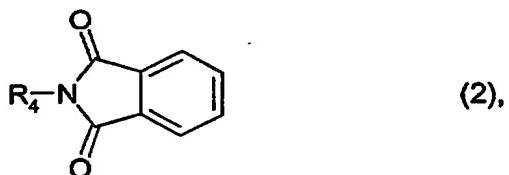
6. Farbstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R<sub>4</sub> Ethyl ist.

7. Farbstoff der Formel (1a), (1b) oder (1c) gemäß Anspruch 1

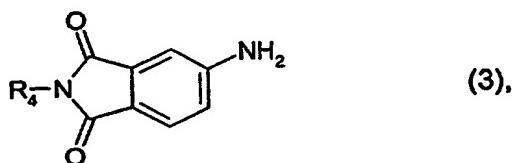




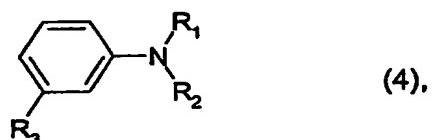
8. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Phthalimid der Formel



worin R4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,  
in saurem Bereich nitriert, die resultierende Nitroverbindung anschliessend alkyliert und  
mittels einer reduktiven Behandlung in ein Zwischenprodukt der Formel



überführt, das Zwischenprodukt der Formel (3) in saurem Milieu einfach halogeniert und anschliessend diazotiert, auf eine Verbindung der Formel (4) koppelt



worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben, und dann den Halogensubstituenten gegen Cyano austauscht.

9. Farbstoffmischung enthaltend mindestens zwei strukturell verschiedene Farbstoffe der Formel (1) gemäß Anspruch 1.

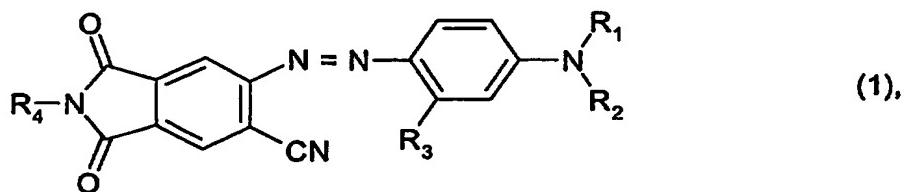
10. Verfahren zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen oder synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Farbstoff der Formel (1) gemäß Anspruch 1 oder eine Farbstoffmischung gemäß Anspruch 9 auf die genannten Materialien aufbringt oder sie in diese einarbeitet.

11. Verwendung der Farbstoffe der Formel (1) gemäß Anspruch 1 zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien.

12. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10 gefärbten oder bedruckten von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien, vor allem Textilmaterialien.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der Formel



worin  $R_1$  2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl oder 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl bedeutet,  
 $R_2$  für unsubstituiertes oder mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen, Halogenatomen,  
 $C_1-C_4$ -Alkoxygruppen,  $C_1-C_4$ -Alkyl-COO-Gruppen oder  $C_1-C_4$ -Alkyl-OCO-Gruppen  
substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl steht,  
 $R_3$  Methyl, Hydroxy, Halogen,  $-NH-SO_2-R_5$  oder  $-NH-CO-R_5$  darstellt, worin  $R_5$  Methyl, Ethyl,  
Methoxymethyl, oder 2-Methoxyethyl bedeutet, und  
 $R_4$  Ethyl oder n-Propyl ist,  
sowie das Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben oder Bedrucken von halbsynthetischen und insbesondere synthetischen hydrophoben Fasermaterialien,  
vor allem Textilmaterialien.

PCT Application

**EP0312282**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**